



特 許 願

(2000) 昭和 47 年 5 月 29 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

- 1 発明の名称
オリゴフェニレンエーテルの製造方法
- 2 発明者
旭化成工業株式会社
東京都葛飾区東金町 1-80 伊 沢 慎 一
(他 2 名)

- 3 特許出願人
旭化成工業株式会社
東京都千代田区有楽町 1 丁目 12 番地 1
取締役社長 堀 深

4 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 出願審査請求書 | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

(注) 上記に関する書類送付等一切の御連絡は下記にお願ひ致します。

〒100 東京都千代田区有楽町 1-12

旭化成工業株式会社 特許部

47 052548

方式 審査 ①

明 細 書

- 1 発明の名称
オリゴフェニレンエーテルの製造方法
- 2 特許請求の範囲
2,6-置換フェノールを触媒の存在下、酸素または酸素ガスを含む気体により酸化重合せしむるに当り、25℃における平衡含水率が1.0%以下である芳香族炭化水素類および脂肪族炭化水素の1種成いは2種以上を重合媒体として使用し、さらに η_{sp}/c が0.07~0.30の範囲のオリゴフェニレンエーテルを溶解しない重合媒体となして使用することを特徴とするオリゴフェニレンエーテルの製造方法。(ここで η_{sp}/c は CH_2Cl_2 中、0.5%のポリマー濃度で25℃において測定した値を示す)
- 3 発明の詳細な説明
本発明は、2,6-置換フェノール類の重合方法に関する。更に詳しくは、媒体中において2,6-置換フェノール類を触媒の存在下酸素または酸素ガスを含む気体を用いて酸化重合せしめるに際し、重合媒体として、25℃における平衡含水

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ① 特開昭 49-25095
③ 公開日 昭49.(1974) 3. 6
② 特願昭 47-52548
② 出願日 昭47.(1972) 5. 29
審査請求 有 (全6頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6685 45

260H41

7160 45

260H011



①

が1.0%以下である芳香族炭化水素類および脂肪族炭化水素類より選ばれた、 η_{sp}/c (CH_2Cl_2 中、0.5%のポリマー濃度で、25℃において測定した値を示す)以下いづれも同じ)が、0.07~0.30の範囲のオリゴフェニレンエーテルを溶解しない単一物質よりなる、あるいは、2種または、それ以上の混合物よりなる媒体を用いることを特徴とする、2,6-置換フェノールの重合によりオリゴフェニレンエーテルを製造する方法に関する。

本発明は、第一に、ブレンド用として、ポリマーの改良のために広範囲に有用であることが、本発明者らによつてはじめて明らかにされた低分子量のオリゴフェニレンエーテルを、収率よく、高純度に、しかも制御された物性範囲に入るように製造する方法を提供するものである。第二に、25℃における平衡含水率が1.0%以下である芳香族炭化水素類および、または脂肪族炭化水素類を重合媒体に用いることにより以下記述する効果を生み出した事にある。一つには、2,6-置換フェ

ノール類を酸化重合せしめるに当り、副生成物としての生成水の除去が容易となる。すなわち、生成した水の大部分は重合過程において、分離除去され、反応系内での生成水による影響が全く無くなる。二つには、特に水に溶解しやすい親水性アミン類を用いた触媒系では、重合初期では完全に溶解しているが、酸化重合が進行するに従い、反応に不必要な触媒系が反応系内より分離し除去される。これらを行うに当つて、その操作は極めて容易であり、しかも、結果として、原料回収、生成ポリマーの後処理が容易となる。

これまで、フェノール類の酸化重合によるポリフェニレンエーテルの製造に関する公知の方法としては、特公昭36-18692号、特公昭39-29337号、特公昭41-4718号、特公昭42-3195号、特公昭44-27754号、特公昭44-28513号公報、米国特許第3432469号明細書など多数の報告がある。

米国特許第3440217号明細書中には、溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレンと共に非溶媒

として、メタノール、エタノール、^{ミル}プロパノール、イソプロパノールを混合して用い、溶媒/非溶媒の比を変えることにより種々の分子量のポリマーが得られ、しかも、アルコールなどの非溶媒が反応系中に存在すると、ある一定の分子量に達したポリマーが分離してくる。しかし、この方法は不正確で要求する分子量のポリマーを得る方法としては適当なものではないと述べられている。特公昭36-18692号公報明細書中には、アルコール類として、^{ミル}プロパノールを用い、溶媒に対して、その量の増加に伴ない分子量は減少したと述べられている。

また、一般に、 α -置換フェノール類の酸化重合に際して低分子量体が生成する時は、副生成物が多くなつたり、収率が低下したりすることは知られている。しかし、低分子量のオリゴフェニレンエーテルは用途が全くなかつたので意図的に作られることはなく、通常は分子量を大きくして利用価値のあるポリフェニレンエーテルを得るために、低分子量のものができないように改良が加

えられてきた。米国特許第3432469号明細書において、不純物を除く中間段階として低分子量体を經由しているが、これが目的でないことは第二段の重合により高分子量体としていることから明らかである。

本発明者らは、ポリフェニレンエーテルのブレンド組成物についての研究を推進していた際に、ポリマーとしては挙動しない程度に低い分子骨、すなわち η_{sp}/c で表わして0.07~0.30の範囲に入るオリゴフェニレンエーテルが、その流動性のよいためにブレンドすることが容易であること及びそれらを他の樹脂に混ぜることにより得られるブレンド組成物が極めて優れた特性を発揮することを見出した。そこで、これまで知られていなかったオリゴフェニレンエーテルを選択的、定量的に高収率で得る方法につき、媒体として、芳香族炭化水素類と脂肪族炭化水素類を用いて研究を重ねた結果、モノマーであるフェノール類は溶解するが、0.07~0.30の範囲に入る η_{sp}/c をもつオリゴフェニレンエーテルを溶解しない媒体中で、

触媒の存在下に酸化重合を行うことにより、高収率で、上記範囲内の η_{sp}/c をもつオリゴフェニレンエーテルが得られ、しかも、上記媒体中で、25℃における平衡含水量が1.0%以下である媒体を用いることにより、酸化重合過程で生成する水の大部分を反応系より分離除去し、使用する触媒系が親水性であれば、反応進行過程で反応に必要な触媒成分の大部分は反応系より分離除去される。これらを実施するに当つては、その操作は極めて容易であり、しかも、生成水による影響もなく、原料回収、生成ポリマー等の後処理が容易となる事実を発見し、本発明をなすに至つた。

本発明の反応により副生する水の量はモノマー濃度にもよるが、反応系全体に対して、2~5%程度である場合が多い。従つて、25℃における平衡含水量が1%以上になると反応途中での生成水の分離が非常に困難となつたり、又は全く分離せず系内に残ることになる。又一般に触媒成分として用いるアミン類は親水性で水系に移るので溶剤として脂肪族炭化水素類でなく、アルコール類

など水を溶解する媒体を使用した場合には、反応中に不必要となつた親水性アミン類の分離も起り難くなる。この様に生成水やアミン類が反応系内に存在した状態で反応を進めると、オリゴフェニレンエーテルが粒子を不均一状態に生じた場合に反応容器などに付着しやすくなる欠点がある。このことは大スケールにした場合の大きな障害となることは明白である。さらには工業規模の装置で行う場合には、原料の回収、後処理等を考えれば、不必要になつた原料及び生成水は出来るだけ反応系内に残らせずに除去することが有利となることは云うまでもない。

すなわち、本発明は 2, 6-置換フェノール類の酸化重合に際して、モノマーであるフェノール類は均一に溶解せしめるが、生成する 70°C が 0.07 ~ 0.30 の範囲のオリゴフェニレンエーテルは溶解しない媒体系を重合のはじめから用いることを特徴とするものである。用いられる媒体としては、重合中に生成する水を重合系内より分離除去可能であり、同時に親水性アミン触媒の分離除

-7-

アルコキシ基、炭素数 n ないし n のアルキル基を示す。

で表わされるフェノールであり、それらの例としては、2, 6-ジメチルフェノール、3-メチル-6-エチルフェノール、3, 6-ジエチルフェノール、2-メチル-6-クロルフェノール、2-エチル-6- n -プロピルフェノール、2-メチル-6-ブロモフェノール、2-メチル-6-イソプロピルフェノール、3-メチル-6-メトキシフェノール、3-メチル-6- n -ブチルフェノール、2-エチル-6-クロルフェノールなどがあげられる。

本発明の方法において 2, 6-置換フェノールの酸化重合の触媒としては、フェノール類の酸素ガスによる酸化反応を促進するものならば、いかなるものでも用いることができる。本発明にいう触媒に使用するアミノ化合物としては、一級、二級、三級のアミノ基を 1 分子中に少なくとも一つ持つ化合物が使用できる。それらの具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ドリ

-9-

特開 昭49-25095 (3)

去も可能となる条件を満たした重合媒体が選ばれる。重合を実施するに当たり、これら条件を満足させる媒体として、25°C における平衡含水量が 1.0 % 以下である芳香族炭化水素類および脂肪族炭化水素類より選ばれ、実施に当つては、これら媒体の内、単一の物質でこの目的に合致する媒体となるものも存在するが、多くの場合は混合溶媒系によつて目的が達せられる。

本発明の方法を達成するために必要な媒体およびその組み合わせは非常に広範囲に選択可能であるが、工業的見地からは、価格、回収方法の難易などを考慮して、ある程度の制限が加えられることは当然である。

本発明にいうところの 2, 6-置換フェノール類とは、次に示す一般式



ここに R は炭素数 n ないし n の直鎖状アルキル基を示し、R はハロゲン、炭素数 n ないし n の

-8-

プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ピリジン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルエチレンジアミン、N-(β -ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(β -ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、N-(β -ヒドロキシブチル)エチレンジアミン、N- n -ブチル-N-(β -ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、N-メチルトリエチレントトラミン、N-メチル-N-(γ -アミノプロピル)トリメチレンジアミン、N-(β -ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、N-ヒドロキシメチル-トリエチレントトラミン、N-(β -ヒドロキシエチル)-N-(γ -アミノプロピル)トリメチレンジアミン、N-(β -ヒドロキシエチル)-N-(γ -エチルアミノプロピル)トリメチレンジアミン、N-エチル-N-(β -ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン、N-(β -フェニル- β -ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(β

-10-

-フェニル- β -ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、 γ -フェニルエタノールアミン、 γ -フェノキシメチルエタノールアミン、 N -メチル- N -(β -フェニル- β -ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、 N 、 N' -ジエチル- N -(β -フェニル- β -ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、 N -(β -フェニル- β -ヒドロキシエチル)ジエチレントリアミン、 N -(γ -フェノキシ- β -ヒドロキシプロピル)ジエチレントリアミン、 N -ベンジル- β -フェニルエタノールアミン、 N -フェニル- β -フェノキシメチルエタノールアミン、イソプロパノールアミン、フェニルエタノールアミン、 γ -フェノキシエチルエチレンジアミン等が挙げられる。アミノ化合物の使用量は金属塩に対して、等モル以上、好ましくは2~40倍モルの範囲から選ばれる。

本発明でいう金属塩類の具体的な例を挙げると二価のマンガン塩としては、硫酸マンガン、ナフテン酸マンガン、塩化マンガン、シュウ酸マンガン、炭酸マンガン、水酸化マンガン、リン酸マン

-11-

としては次に挙げるなかから適宜一種または二種以上選択使用する。芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、ジプロピルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジイソプロピルベンゼン、ステレン、ジメチルベンゼン、モノクロルベンゼン、 O -ジクロルベンゼン、トリクロルベンゼン、モノクロルトルエン、ニトロベンゼンなどが挙げられる。脂肪族炭化水素類としては、 n -ヘキサン、イソヘキサン、 n -ヘプタン、イソヘプタン、ペンタン、 γ -メチルペンタン、 n -オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、 n -塩化ブタン、ジ臭化エチレン、ジ塩化エチレン、ジ塩化エチリデン、ジ塩化プロピレン、ジクロルペンタン、クロロホルム、メチルクロロホルム、 $1,1,2$ -トリクロルエタン、 $1,1,2,2$ -テトラクロルエタン、四塩化炭素、 $1,1,1,2$ -テトラクロルエタン、トリクロルエチレン、プロモホルムなどが挙げられる。

本発明の実施に際して2,4-置換フェノール

-13-

特開 昭49-25095 (4)

ガン、酸化マンガン、ステアリン酸マンガン、酢酸マンガン、プロピオン酸マンガン、ラク酸マンガン、安息香酸マンガン、ケイ皮酸マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、アセチルアセトンマンガン等、二価のコバルト塩としては、塩化第一コバルト、臭化第一コバルト、酢酸第一コバルト、プロピオン酸第一コバルト、安息香酸第一コバルト、コバルト(II)アセチルアセトネート、バルミチン酸第一コバルト、硝酸第一コバルト、硫酸第一コバルト等、一価の銅塩としては、塩化第一銅、臭化第一銅、酢酸第一銅、安息香酸第一銅、ラク酸第一銅、トルイル酸第一銅、バルミチン酸第一銅、ラウリル酸第一銅、アジ化第一銅等である。

本発明における金属塩類の使用量は2,4-置換フェノール類に対して0.01~20モルであり、特に0.01~10モルの範囲が有効である。

また本発明に於ける25℃における平衡含水量が1.0以下で、 η_{sp}/c が0.07~0.30の範囲にあるオリゴフェニレンエーテルを溶解しない媒体

-12-

類の酸化重合は0~100℃、好ましくは20~70℃の温度条件において酸素ガスまたは酸素ガスを含む気体(例えば空気など)を導入することにより実施される。

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

実施例1

酢酸マンガン3部とエチレンジアミン18部とを2,4-ジメチルフェノール120部を含むキシレン160部とペンタン40部よりなる溶液中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ、40℃にて反応した。2時間後に反応液中より分離したアミン触媒及び副生成物である水を反応系内より抜き出した。4時間反応した後、反応系内に析出する沈殿物を採取し、少量の塩酸を含むメタノールおよびメタノールで洗滌乾燥した。反応中反応容器の内壁には沈殿物の付着は見られなかった。ポリマー収率99%、 η_{sp}/c (25℃, 0.5%クロロホルム溶液にて測定、以下同じ)

-14-

0.30 であつた。

比較例 1

酢酸マンガン 3 部とエチレンジアミン 18 部とを 2, 6-ジメチルフェノール 120 部を含むキシレン 160 部メタノール 640 部よりなる溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 40℃ にて 4 時間反応した。この間、生成水の分離もアミン触媒の分離も見られず、反応開始 1.5 時間ごろより沈澱物が反応容器の内壁に付着してきた。反応終了後、沈澱物を集め実施例 1 と同様の後処理を行つた。ポリマー収率 95%, η_{sp}/c 0.25 であつた。

比較例 2

酢酸マンガン 3 部とエチレンジアミン 18 部とを 2, 6-ジメチルフェノール 120 部を含むキシレン 160 部アセトニトリル 640 部よりなる溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 40℃ にて 4 時間反応した。この間、生成水の分離もアミン触媒の分離も見られず、反応開始 1.5 時間ごろより沈澱物の多くが反応容器の内

-15-

に反応系内より分離したアミン触媒及び生成水を抜き出した。7 時間反応した後、反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例 1 と同様に後処理を行つた。ポリマー収率 95%, η_{sp}/c 0.09 であつた。

実施例 4

安息香酸マンガン 1 部と N-(β -ヒドロキシ- γ -フェノキシプロピル)エチレンジアミン 20 部とを 2-メチル-6-クロルフェノール 135 部を含むキシレン 360 部とペンタン 240 部よりなる溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 40℃ で反応した。3 時間後に反応液中より分離したアミン触媒及び生成水を分離除去した。6 時間反応した後、反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例 1 と同様に後処理した。ポリマー収率 99%, η_{sp}/c 0.25 であつた。

実施例 5

塩化第一銅 0.5 部とトリエチルアミン 25 部とを 2, 6-ジエチルフェノール 150 部を含む 0-

-17-

特開 昭 49-25095 (5)

に付着してきた。反応終了後、沈澱物を集め実施例 1 と同様の後処理を行つた。ポリマー収率 93%, η_{sp}/c 0.28 であつた。

実施例 2

酢酸コバルト 1 部とテトラメチルエチレンジアミン 20 部とを 2, 6-ジメチルフェノール 120 部を含むトルエン 150 部とシクロヘキサン 650 部よりなる溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 50℃ にて反応した。1.5 時間後に反応系内より分離したアミン触媒及び生成水を抜き出し、5 時間反応した後、反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例 1 と同様に後処理を行つた。ポリマー収率 98%, η_{sp}/c 0.25 であつた。

実施例 3

塩化第一銅 1 部とトリ- α -ブチルアミン 40 部とをエチルベンゼン 180 部とペンタン 420 部との混合溶液の中に加え攪拌溶解する。この中に 2, 6-ジメチルフェノール 120 部を加え攪拌溶解後、酸素ガスを通しつつ 30℃ で反応した。3 時間後

-16-

シクロベンゼン 210 部と n-ペンタン 500 部との溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 25℃ で反応した。1.5 時間後に反応液中に分離したアミン触媒及び生成水を抜き出した。3 時間反応した後、反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例 1 と同様に後処理した。ポリマー収率 99%, η_{sp}/c 0.10 であつた。

実施例 6

酢酸コバルト 10 部と N-(β -ヒドロキシエチル)エチレンジアミン 20 部とを 2-エチル-6-プロピルフェノール 150 部を含むクロロホルム 200 部とペンタン 500 部との溶液の中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通しつつ 20℃ で反応した。1.5 時間後に反応系内に分離したアミン触媒及び生成水を抜き出し、5 時間反応後反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例 1 と同様の後処理をした。ポリマー収率 98%, η_{sp}/c 0.20 であつた。

実施例 7

安息香酸マンガン 1 部とジエチレントリアミン

-18-

7部とをメチル-6-クロロフェノール130部を含むキシレン100部との溶液中に加え攪拌しつつ50℃にて反応した。5時間後に反応系内に分離したアミン触媒及び生成水を抜き出した。7時間反応した後、反応系内に析出している沈澱物を回収し、実施例1と同様の後処理を行った。ポリマー収率99%、 η_{sp}/c 0.28であつた。

実施例8

コバルトアセチルアセトネート1.5部とN-(2-ベンジリデンアミノエチル)-N-フェノキシメチルエタノールアミン30部とをメチル-6-クロロフェノール160部を含むトルエン300部とn-ヘプタン700部との溶液中に加え攪拌しつつ溶解した。ここに酸素ガスを通して50℃にて反応した。2時間後反応系内に分離したアミン触媒及び生成水を抜き出した。6時間反応させた後、反応系内の沈澱物を回収し、実施例1と同様に後処理した。ポリマー収率98%、 η_{sp}/c 0.25であつた。

-19-

1 前記以外の発明者

神奈川県横浜市長瀬区大久保町400 原 田 和 彦
東京都杉並区和泉4-21-14 水 城 賢

特開 昭49-25095 (甲)

実施例9

スチレン210部とn-オクタン500部を用いて実施例5を繰返した。ポリマー収率99%、 η_{sp}/c 0.12であつた。

実施例10

反応ガスとして酸素と窒素ガス(酸素分圧0.5 kg/cm²)の混合ガスを通じて実施例6を繰返した。ポリマー収率99%、 η_{sp}/c 0.25であつた。

発明の効果

各種の高分子に対しブレンドしての改質効果が大きいオリゴフェニレンエーテルが、容易に、高収率、高純度で得られる新しい方法が本発明により達成された。

特許出願人 旭ダウ株式会社

-20-